

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日
Date of Application:

2001年 1月31日

出 願 番 号
Application Number:

特願2001-024151

出 願 人
Applicant(s):

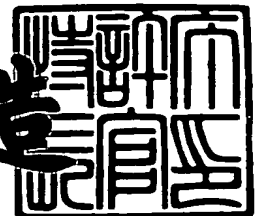
三洋電機株式会社



2001年 7月27日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

及川耕造



出証番号 出証特2001-3067105

【書類名】	特許願
【整理番号】	LFA1000038
【提出日】	平成13年 1月31日
【あて先】	特許庁長官 殿
【国際特許分類】	H01M 4/26 H01M 10/28
【発明者】	
【住所又は居所】	大阪府守口市京阪本通 2 丁目 5 番 5 号 三洋電機株式会 社内
【氏名】	越智 誠
【発明者】	
【住所又は居所】	大阪府守口市京阪本通 2 丁目 5 番 5 号 三洋電機株式会 社内
【氏名】	武江 正夫
【発明者】	
【住所又は居所】	大阪府守口市京阪本通 2 丁目 5 番 5 号 三洋電機株式会 社内
【氏名】	長江 輝人
【発明者】	
【住所又は居所】	大阪府守口市京阪本通 2 丁目 5 番 5 号 三洋電機株式会 社内
【氏名】	里口 功祐
【発明者】	
【住所又は居所】	大阪府守口市京阪本通 2 丁目 5 番 5 号 三洋電機株式会 社内
【氏名】	和田 聖司
【特許出願人】	
【識別番号】	000001889
【氏名又は名称】	三洋電機株式会社

【代理人】

【識別番号】 100103735

【弁理士】

【氏名又は名称】 鈴木 隆盛

【選任した代理人】

【識別番号】 100102635

【弁理士】

【氏名又は名称】 浅見 保男

【選任した代理人】

【識別番号】 100106459

【弁理士】

【氏名又は名称】 高橋 英生

【選任した代理人】

【識別番号】 100105500

【弁理士】

【氏名又は名称】 武山 吉孝

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 072845

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9901715

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 水素吸蔵合金電極およびその製造方法並びに水素吸蔵合金電極を備えたアルカリ蓄電池

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 導電性芯体に少なくとも水素吸蔵合金粉末と再溶解が可能な結着剤とを含有する合剤が付着された水素吸蔵合金電極であって、

前記水素吸蔵合金粉末の平均粒径は $60\ \mu\text{m}$ 以下で、該水素吸蔵合金の充填密度が $4.85\ \text{g}/\text{cm}^3$ 以上であるとともに、

前記水素吸蔵合金粉末同士および該水素吸蔵合金粉末と前記導電性芯体とが前記再溶解が可能な結着剤により固着されていることを特徴とする水素吸蔵合金電極。

【請求項 2】 導電性芯体に少なくとも水素吸蔵合金粉末を含有する活物質スラリーを付着させた水素吸蔵合金電極の製造方法であって、

前記導電性芯体に平均粒径が $60\ \mu\text{m}$ 以下の水素吸蔵合金粉末と再溶解が可能な結着剤と該結着剤の溶媒とからなる活物質スラリーを塗着してスラリー塗着電極とする塗着工程と、

前記スラリー塗着電極を乾燥させて乾燥電極とする乾燥工程と、

前記乾燥電極を加圧して加圧電極とする加圧工程と、

前記加圧電極の表面に前記結着剤の溶媒を付着させる溶媒付着工程とを備え、

前記導電性芯体に水素吸蔵合金粉末を $4.85\ \text{g}/\text{cm}^3$ 以上の充填密度で付着させるようにしたことを特徴とする水素吸蔵合金電極の製造方法。

【請求項 3】 導電性芯体に少なくとも水素吸蔵合金粉末を含有する活物質スラリーを付着させた水素吸蔵合金電極の製造方法であって、

前記導電性芯体に再溶解が可能な結着剤と該結着剤の溶媒とからなる結着剤溶液を塗布する結着剤塗布工程と、

前記結着剤が塗布された導電性芯体に平均粒径が $60\ \mu\text{m}$ 以下の水素吸蔵合金粉末を含有する活物質スラリーを塗着してスラリー塗着電極とする塗着工程と、

前記スラリー塗着電極を乾燥させて乾燥電極とする乾燥工程と、

前記乾燥電極を加圧して加圧電極とする加圧工程と、

前記加圧電極の表面に前記結着剤の溶媒を付着させる溶媒付着工程とを備え、
前記導電性芯体に水素吸蔵合金粉末が 4.85 g/cm^3 以上の充填密度で付着させるようにしたことを特徴とする水素吸蔵合金電極の製造方法。

【請求項 4】 前記溶媒付着工程の後、前記溶媒が付着した電極を前記乾燥工程での乾燥温度よりも低温で乾燥させる低温乾燥工程を備えるようにしたことを特徴とする請求項 2 または請求項 3 に記載の水素吸蔵合金電極の製造方法。

【請求項 5】 前記低温乾燥工程の後、低温乾燥された電極を再加圧する再加圧工程を備えるようにしたことを特徴とする請求項 4 に記載の水素吸蔵合金電極の製造方法。

【請求項 6】 前記再加圧工程における加圧力は所定の厚みよりも 10% 以下の厚みだけ圧縮する加圧力であることを特徴とする請求項 5 に記載の水素吸蔵合金電極の製造方法。

【請求項 7】 水素吸蔵合金粉末が塗着された負極と正極とをセパレータを介して積層した電極群を金属製外装缶内に備えたアルカリ蓄電池であって、

前記負極は導電性芯体に平均粒径が $60 \mu\text{m}$ 以下の水素吸蔵合金粉末が 4.85 g/cm^3 以上の充填密度で付着されていることを特徴とするアルカリ蓄電池。

【請求項 8】 前記電極群の最外側には前記負極が配置されて該負極が前記金属製外装缶の内面に接触していることを特徴とする請求項 7 に記載のアルカリ蓄電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、導電性芯体に少なくとも水素吸蔵合金粉末と結着剤とを含有する合剤が付着された水素吸蔵合金電極およびその製造方法、ならびに水素吸蔵合金粉末が付着された負極と正極とをセパレータを介して積層した電極群を金属製外装缶内に備えたアルカリ蓄電池に関する。

【0002】

【従来の技術】

近年、小型携帯機器の増加に伴い、充放電が可能な二次電池（蓄電池）の需要が高まっており、特に、機器の小型化、薄型化、スペース効率化に伴い、大容量が得られるニッケル-水素蓄電池の需要が急速に高まった。この種のニッケル-水素蓄電池は、活物質に水酸化ニッケルを使用する正極と、水素吸蔵合金を使用する負極とをセパレータを介して積層して電極群とし、この電極群をアルカリ電解液とともに金属製外装缶（電池ケース）内に収納し、金属製外装缶を密封することにより製造される。

【 0 0 0 3 】

ところで、この種のニッケル-水素蓄電池は更なる高容量化、高出力化が要望されており、正・負極の高エネルギー密度の確保が必要不可欠となっている。これらの正・負極の高エネルギー密度を確保するためには、活物質充填密度をできる限り高くする必要があり、特に、負極にあっては 4.85 g/cm^3 以上の充填密度にするのが望ましい。ところが、このような高充填密度の負極を作製する場合、平均粒径が大きい水素吸蔵合金粉末を使用すると、得られた負極に波打ちが発生したり、しわが発生して、得られた負極の品質が低下するという問題を生じた。

【 0 0 0 4 】

これは、平均粒径が大きい水素吸蔵合金粉末を使用した活物質ペーストを導電性芯体に塗着した後、高充填密度の負極とするために、所定の加圧力を加えて負極を加圧すると、水素吸蔵合金粉末自体は圧縮されることなく、水素吸蔵合金粉末以外の容積が大きいことで加圧力が偏在するようになるためと考えられる。

そこで、このような問題点を解消するために、平均粒径が小さい水素吸蔵合金粉末を使用して高充填密度の負極を作製する方法を種々検討した結果、平均粒径が $60 \mu\text{m}$ 以下の水素吸蔵合金粉末を使用すると、得られた負極に波打ちの発生やしわの発生が抑制できることが分かった。

【 0 0 0 5 】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、平均粒径が $60 \mu\text{m}$ 以下の水素吸蔵合金粉末を使用して、これを高密度充填した場合、得られた負極に波打ちの発生やしわの発生が抑制できる

という反面、負極の機械的強度が低下して水素吸蔵合金粉末が負極から脱落するという問題を生じた。これは、水素吸蔵合金粉末の平均粒径が小さくなるに伴って水素吸蔵合金粉末の粒子数が増大し、かつ高密度充填化により負極への加圧力が増大して、水素吸蔵合金粉末の粒子同士あるいは水素吸蔵合金粉末と導電性芯体の間を固着している結着剤にひび割れが発生して、これに固着されている水素吸蔵合金粉末の粒子同士、あるいは水素吸蔵合金粉末と導電性芯体の間にズレが生じたためと考えられる。

【 0 0 0 6 】

ここで、水素吸蔵合金粉末の粒子同士、あるいは水素吸蔵合金粉末と導電性芯体の間にズレ（結着剤のひび割れ）が生じると、このような負極を用いてセパレータを介して正極を積層し、これを電極群にする際や、このような電極群を金属製外装缶内に挿入する際に、水素吸蔵合金粉末が負極より脱落しやすくなるという問題を生じた。特に、金属製外装缶内のスペースを有効利用して高容量の電池とするために、電極群の最外側に配置される負極の外周部にセパレータを被覆せずに負極を露出させて、この露出した負極を金属製外装缶に直接接触させるようにした電池にあって、電極群を金属製外装缶内に挿入する際に、さらに、水素吸蔵合金粉末が負極より脱落しやすくなるという問題を生じた。

【 0 0 0 7 】

そこで、本発明は上記問題点を解消するためになされたものであって、活物質の充填密度を高めるために平均粒径が小さい水素吸蔵合金粉末を用いても、負極の機械的強度の低下を抑制できる製造方法を提供して、水素吸蔵合金粉末が負極から脱落することが防止でき、長寿命で高品質なアルカリ蓄電池が得られるようにすることを目的とする。

【 0 0 0 8 】

【課題を解決するための手段およびその作用・効果】

上記目的を達成するため、本発明は導電性芯体に少なくとも水素吸蔵合金粉末と再溶解が可能な結着剤とを含有する合剤が付着された水素吸蔵合金電極であって、水素吸蔵合金粉末の平均粒径は $60 \mu\text{m}$ 以下で、該水素吸蔵合金の充填密度が 4.85 g/cm^3 以上であるとともに、水素吸蔵合金粉末同士および該水素

吸蔵合金粉末と導電性芯体とが再溶解が可能な結着剤により固着されていることを特徴とする。

【 0 0 0 9 】

平均粒径が $60 \mu\text{m}$ 以下の水素吸蔵合金粉末が 4.85 g/cm^3 以上の充填密度で塗着されていると、高容量の水素吸蔵合金電極となるため、このような高容量の負極を用いてアルカリ蓄電池を構成すると、負極の容量比が増大してリザーブ量が増加するため、充放電サイクル特性に優れ、長寿命のアルカリ蓄電池を提供することが可能となる。この場合、水素吸蔵合金粉末同士あるいは水素吸蔵合金粉末と導電性芯体とが再溶解が可能な結着剤により固着されていると、再溶解が可能な結着剤にひび割れが生じてても、この結着剤は結着剤の溶媒（例えば、水溶性結着剤の場合は純水または水）により再溶解するため、水素吸蔵合金粉末は剥がれにくくなって、水素吸蔵合金粉末の脱落が防止できるようになる。なお、水素吸蔵合金粉末の平均粒径が小さくなりすぎると、充放電による合金の割れが生じにくくなって活性面が生じにくくなるとともに、接触抵抗に起因する内部抵抗も上昇するようになるため、水素吸蔵合金粉末の平均粒径の下限值は $20 \mu\text{m}$ とするのが望ましい。

【 0 0 1 0 】

そして、導電性芯体に平均粒径が $60 \mu\text{m}$ 以下の水素吸蔵合金粉末が 4.85 g/cm^3 以上の充填密度で付着させても水素吸蔵合金電極の機械的強度を向上させるために、本発明の水素吸蔵合金電極の製造方法は、導電性芯体に平均粒径が $60 \mu\text{m}$ 以下の水素吸蔵合金粉末と再溶解が可能な結着剤と該結着剤の溶媒とからなる活物質スラリーを塗着してスラリー塗着電極とする塗着工程と、スラリー塗着電極を乾燥させて乾燥電極とする乾燥工程と、乾燥電極を加圧して加圧電極とする加圧工程と、加圧電極の表面に結着剤の溶媒を付着させる溶媒付着工程とを備えるようにしている。

【 0 0 1 1 】

本発明のように、乾燥電極の表面に再溶解が可能な結着剤の溶媒（例えば、水溶性結着剤の場合は純水または水）を付着させるようにすると、結着剤の溶媒が水素吸蔵合金層中に浸透して結着剤が再溶解するようになるため、圧延時に結着

剤に生じたひび割れが再度溶解した後、溶解した結着剤が固結して、水素吸蔵合金粉末の粒子同士および導電性芯体と水素吸蔵合金粉末とが強固に固着されるようになる。これにより、水素吸蔵合金層は剥がれにくくなって、水素吸蔵合金粉末の脱落が防止できるようになる。なお、溶媒が付着した電極を乾燥させる場合は、溶媒が付着した電極を乾燥工程での乾燥温度よりも低温（40℃以下）で乾燥させるようにするのが望ましい。

【0012】

また、導電性芯体に再溶解が可能な結着剤と該結着剤の溶媒とからなる結着剤溶液を塗布する結着剤塗布工程と、結着剤が塗布された導電性芯体に平均粒径が60μm以下の水素吸蔵合金粉末を含有する活物質スラリーを塗着してスラリー塗着電極とする塗着工程と、スラリー塗着電極を乾燥させて乾燥電極とする乾燥工程と、乾燥電極を加圧して加圧電極とする加圧工程と、加圧電極の表面に結着剤の溶媒を付着させる溶媒付着工程とを備えるようにしても、水素吸蔵合金粉末の脱落が防止できるようになる。これは、再溶解が可能な結着剤が塗布された導電性芯体に活物質スラリーを塗着すると、再溶解が可能な結着剤が活物質スラリー中に拡散して、水素吸蔵合金粉末の粒子同士および導電性芯体と水素吸蔵合金粉末とを固着するからである。

【0013】

なお、スラリー塗着電極を乾燥して圧延した後、結着剤の溶媒を乾燥電極の表面に塗布して付着させた後に乾燥させると、水素吸蔵合金電極の表面がざらつくという現象を生じた。このため、例えば、水素吸蔵合金電極が最外周に位置するように渦巻状に巻回し、この最外周に巻き取りテープを貼着する際に巻き取りテープが最外周の水素吸蔵合金電極に貼着し難いという問題を生じた。そこで、本発明においては、結着剤の溶媒を乾燥電極の表面に塗布し、低温乾燥後に再加圧を行うようにしている。これにより、結着剤の溶媒を電極表面に付着させた際に生じたざらつき現象の発生を抑制できるようになる。

【0014】

この場合、再加圧により水素吸蔵合金粉末の粒子同士および導電性芯体と水素吸蔵合金粉末との間にズレが生じないようにする必要があるが、所定の厚みの1

0%以内の加圧力であれば、結着剤の溶媒を電極表面に付着させた効果を維持させることが可能となるので、再加圧時の加圧力は所定の厚みの10%以内とするのが望ましい。なお、本発明の水素吸蔵合金電極はどのような形式のアルカリ蓄電池にも適用できるが、特に、水素吸蔵合金粉末が塗着された負極と正極とをセパレータを介して積層した電極群を金属製外装缶内に備えたアルカリ蓄電池に適用すると効果的である。

【0015】

【発明の実施の形態】

以下に、本発明の一実施の形態を説明する。

1. 水素吸蔵合金粉末の作製

$\text{MmNi}_{3.4}\text{Co}_{0.8}\text{Al}_{0.2}\text{Mn}_{0.6}$ （なお、Mmはミッシュメタルである）となるように市販の各金属元素（Mm, Ni, Co, Al, Mn）を秤量して混合した。このものを高周波溶解炉に投入して溶解させた後、鑄型に流し込み、冷却して $\text{MmNi}_{3.4}\text{Co}_{0.8}\text{Al}_{0.2}\text{Mn}_{0.6}$ からなる水素吸蔵合金の塊（インゴット）を作製した。この水素吸蔵合金の塊を粗粉碎した後、不活性ガス雰囲気中で機械的に粉碎して、水素吸蔵合金粉末を作製した。なお、平均粒径が $30\mu\text{m}$ （この平均粒径はレーザ回折法により測定した値である）になるまで機械的に粉碎した水素吸蔵合金粉末を水素吸蔵合金 α とした。同様に、平均粒径が $50\mu\text{m}$ になるまで粉碎した水素吸蔵合金粉末を水素吸蔵合金 β とし、平均粒径が $70\mu\text{m}$ になるまで粉碎した水素吸蔵合金粉末を水素吸蔵合金 γ とし、平均粒径が $90\mu\text{m}$ になるまで粉碎した水素吸蔵合金粉末を水素吸蔵合金 δ とした。

【0016】

2. 水素吸蔵合金極板の作製

(1) 実施例1

上述のようにして作製した水素吸蔵合金 α （平均粒径が $30\mu\text{m}$ の水素吸蔵合金粉末）を用い、この水素吸蔵合金 α が99質量%と、水溶性結着剤としてのポリエチレンオキサイド（PEO）粉末を水素吸蔵合金粉末質量に対して1質量%と、水溶性結着剤の溶媒としての適量の水（あるいは純水）とを加えて混練して、水素吸蔵合金スラリーを作製した。ついで、表面にニッケルメッキが施されて

開孔が設けられたパンチングメタルからなる導電性芯体の両面に水素吸蔵合金スラリーを塗着してスラリー塗着極板を形成した。

【0017】

この後、約60℃で20分間乾燥させて乾燥極板とした後、この乾燥極板を所定の厚みになるまで加圧して乾燥加圧極板を作製した。ついで、得られた乾燥加圧極板の全表面に水あるいは純水（水溶性結着剤（PEO）の溶媒）を塗布（純水処理）して、乾燥加圧極板の全表面が湿る程度に水あるいは純水を付着させた。この後、室温（約25℃）で約2時間放置して自然乾燥させた後、乾燥加圧極板の厚みを5%圧縮するような加圧力で再加圧して再加圧極板を作製した。なお、水素吸蔵合金スラリーの塗着量は再加圧後の水素吸蔵合金密度が5.10g/cm³で、厚みが約0.5mmになるように調整した。この再加圧極板を所定寸法に切断して、実施例1の水素吸蔵合金電極aを作製した。

【0018】

(2) 実施例2

表面にニッケルメッキが施されて開孔が設けられたパンチングメタルからなる導電性芯体を水溶性結着剤の溶媒（純水あるいは水）にポリエチレンオキシサイド（PEO）粉末を溶解した結着剤溶液中に浸漬して、導電性芯体の両面にポリエチレンオキシサイド（PEO）を塗着した。この後、水素吸蔵合金α（平均粒径が30μmの水素吸蔵合金粉末）が99質量%と、増粘剤としてカルボキシルメチルセルローズ（CMC）を水素吸蔵合金粉末質量に対して1質量%と、増粘剤の溶媒として適量の水（あるいは純水）を加えて混練して、水素吸蔵合金スラリーを作製した。ついで、PEOを塗着した導電性芯体の両面に水素吸蔵合金スラリーを塗着して塗着極板を形成した。

【0019】

この後、約60℃で20分間乾燥させて乾燥極板とした後、この乾燥極板を所定の厚みになるまで加圧して乾燥加圧極板を作製した。ついで、得られた乾燥加圧極板の全表面に水あるいは純水（水溶性結着剤（PEO）の溶媒）を塗布（純水処理）して、乾燥加圧極板の全表面が湿る程度に水あるいは純水を付着させた。この後、室温（約25℃）で約2時間放置して自然乾燥させた後、乾燥加圧極

板の厚みを 5 % 圧縮するような加圧力で再加圧して再加圧極板を作製した。なお、水素吸蔵合金スラリーの塗着量は再加圧後の水素吸蔵合金密度が 5.10 g/cm^3 で厚みが約 0.5 mm になるように調整した。この再加圧極板を所定寸法に切断して、実施例 2 の水素吸蔵合金電極 b を作製した。

【 0 0 2 0 】

(3) 実施例 3

上述の実施例 1 と同様にして乾燥加圧極板を作製した後、得られた乾燥加圧極板の全表面に水あるいは純水（水溶性結着剤（PEO）の溶媒）を塗布（純水処理）して、乾燥加圧極板の全表面が湿る程度に水あるいは純水を付着させた。この後、室温（約 25℃）で約 2 時間放置して自然乾燥させた後、乾燥加圧極板の厚みを 10 % 圧縮するような加圧力で再加圧して再加圧極板を作製した。なお、水素吸蔵合金スラリーの塗着量は再加圧後の水素吸蔵合金密度が 5.10 g/cm^3 で厚みが約 0.5 mm になるように調整した。この再加圧極板を所定寸法に切断して、実施例 3 の水素吸蔵合金電極 c を作製した。

【 0 0 2 1 】

なお、上述した各実施例においては、純水処理するに際しては生産性等を考慮して、刷毛による塗布方法、噴霧による塗布方法、あるいはロールによる塗布方法などの適宜の方法を採用して、水あるいは純水を乾燥加圧極板の全表面に付着させるようにすればよい。

【 0 0 2 2 】

(4) 比較例 1

上述の実施例 1 と同様にして、乾燥加圧極板を作製した後、得られた乾燥加圧極板に水あるいは純水（水溶性結着剤（PEO）の溶媒）を塗布することなく、所定寸法に切断して、比較例 1 の水素吸蔵合金電極 r を作製した。なお、水素吸蔵合金スラリーの塗着量は加圧後の水素吸蔵合金密度が 5.10 g/cm^3 で厚みが約 0.5 mm になるように調整した。

【 0 0 2 3 】

(5) 比較例 2

上述の実施例 2 と同様にして、乾燥加圧極板を作製した後、得られた乾燥加圧

極板に水あるいは純水（水溶性結着剤（P E O）の溶媒）を塗布することなく、所定寸法に切断して、比較例 2 の水素吸蔵合金電極 s を作製した。なお、水素吸蔵合金スラリーの塗着量は加圧後の水素吸蔵合金密度が 5.10 g/cm^3 で厚みが約 0.5 mm になるように調整した。

【0024】

（6）比較例 3

上述の実施例 1 と同様にして、乾燥加圧極板を作製した後、得られた乾燥加圧極板に水あるいは純水（水溶性結着剤（P E O）の溶媒）を塗布することなく、所定寸法に切断して、比較例 3 の水素吸蔵合金電極 t を作製した。なお、水素吸蔵合金スラリーの塗着量は加圧後の水素吸蔵合金密度が 4.85 g/cm^3 で厚みが約 0.5 mm になるように調整した。

【0025】

（7）比較例 4

上述のようにして作製した水素吸蔵合金 β （平均粒径が $50 \mu\text{m}$ の水素吸蔵合金粉末）を用い、上述の実施例 1 と同様にして、乾燥加圧極板を作製した後、得られた乾燥加圧極板に水あるいは純水（水溶性結着剤（P E O）の溶媒）を塗布することなく、所定寸法に切断して、比較例 4 の水素吸蔵合金電極 t を作製した。なお、水素吸蔵合金スラリーの塗着量は加圧後の水素吸蔵合金密度が 4.85 g/cm^3 で厚みが約 0.5 mm になるように調整した。

【0026】

（8）比較例 5

上述のようにして作製した水素吸蔵合金 γ （平均粒径が $70 \mu\text{m}$ の水素吸蔵合金粉末）を用い、上述の実施例 1 と同様にして、乾燥加圧極板を作製した後、得られた乾燥加圧極板に水あるいは純水（水溶性結着剤（P E O）の溶媒）を塗布することなく、所定寸法に切断して、比較例 5 の水素吸蔵合金電極 u を作製した。なお、水素吸蔵合金スラリーの塗着量は加圧後の水素吸蔵合金密度が 4.85 g/cm^3 で厚みが約 0.5 mm になるように調整した。

【0027】

（9）比較例 6

上述のようにして作製した水素吸蔵合金 δ （平均粒径が $90\ \mu\text{m}$ の水素吸蔵合金粉末）を用い、上述の実施例 1 と同様にして、乾燥加圧極板を作製した後、得られた乾燥加圧極板に水あるいは純水（水溶性結着剤（PEO）の溶媒）を塗布することなく、所定寸法に切断して、比較例 6 の水素吸蔵合金電極 v を作製した。なお、水素吸蔵合金スラリーの塗着量は加圧後の水素吸蔵合金密度が $4.85\ \text{g}/\text{cm}^3$ で厚みが約 $0.5\ \text{mm}$ になるように調整した。

【0028】

(10) 比較例 7

上述のようにして作製した水素吸蔵合金 β （平均粒径が $50\ \mu\text{m}$ の水素吸蔵合金粉末）を用い、上述の実施例 1 と同様にして、乾燥加圧極板を作製した後、得られた乾燥加圧極板に水あるいは純水（水溶性結着剤（PEO）の溶媒）を塗布することなく、所定寸法に切断して、比較例 7 の水素吸蔵合金電極 x を作製した。なお、水素吸蔵合金スラリーの塗着量は加圧後の水素吸蔵合金密度が $5.10\ \text{g}/\text{cm}^3$ で厚みが約 $0.5\ \text{mm}$ になるように調整した。

【0029】

(11) 比較例 8

上述のようにして作製した水素吸蔵合金 γ （平均粒径が $70\ \mu\text{m}$ の水素吸蔵合金粉末）を用い、上述の実施例 1 と同様にして、乾燥加圧極板を作製した後、得られた乾燥加圧極板に水あるいは純水（水溶性結着剤（PEO）の溶媒）を塗布することなく、所定寸法に切断して、比較例 8 の水素吸蔵合金電極 y を作製した。なお、水素吸蔵合金スラリーの塗着量は加圧後の水素吸蔵合金密度が $5.10\ \text{g}/\text{cm}^3$ で厚みが約 $0.5\ \text{mm}$ になるように調整した。

【0030】

(12) 比較例 9

上述のようにして作製した水素吸蔵合金 δ （平均粒径が $90\ \mu\text{m}$ の水素吸蔵合金粉末）を用い、上述の実施例 1 と同様にして、乾燥加圧極板を作製した後、得られた乾燥加圧極板に水あるいは純水（水溶性結着剤（PEO）の溶媒）を塗布することなく、所定寸法に切断して、比較例 9 の水素吸蔵合金電極 z を作製した。なお、水素吸蔵合金スラリーの塗着量は加圧後の水素吸蔵合金密度が 5.10

g / cm^3 で厚みが約0.5 mmになるように調整した。

【0031】

3. ニッケル-水素蓄電池の作製

ついで、上述のように作製した実施例1～3の各水素吸蔵合金電極a～cおよび比較例1～9の各水素吸蔵合金電極r～zをそれぞれ用い、これらの各水素吸蔵合金電極と周知の非焼結式ニッケル正極とを耐アルカリ性のナイロン製不織布からなるセパレータを介して捲回した。このとき、水素吸蔵合金電極が外側になるようにして渦巻状に捲回して渦巻状電極群をそれぞれ作製した。このように作製した各渦巻状電極群をそれぞれ有底円筒状の金属製外装缶に挿入した後、各金属製外装缶内にそれぞれ水酸化カリウム(KOH)、水酸化リチウム(LiOH)および水酸化ナトリウム(NaOH)からなる3成分電解液を注液し、密閉することにより公称容量が1700mAhの4/5Aサイズのニッケル-水素蓄電池A, B, C, R, S, T, U, V, W, X, Y, Zをそれぞれ作製した。

【0032】

ここで、水素吸蔵合金電極aを用いたものを電池Aとし、水素吸蔵合金電極bを用いたものを電池Bとし、水素吸蔵合金電極cを用いたものを電池Cとし、水素吸蔵合金電極rを用いたものを電池Rとし、水素吸蔵合金電極sを用いたものを電池Sとし、水素吸蔵合金電極tを用いたものを電池Tとし、水素吸蔵合金電極uを用いたものを電池Uとし、水素吸蔵合金電極vを用いたものを電池Vとし、水素吸蔵合金電極wを用いたものを電池Wとし、水素吸蔵合金電極xを用いたものを電池Xとし、水素吸蔵合金電極yを用いたものを電池Yとし、水素吸蔵合金電極zを用いたものを電池Zとした。

【0033】

4. 活物質の脱落数および巻きズレ数の測定

上述のように各ニッケル-水素蓄電池A～CおよびR～Zをそれぞれ100個ずつ作製する際に、渦巻状電極群の作製時に各電極a, b, c, r, s, t, u, v, w, x, y, zから水素吸蔵合金粉末が脱落した電極群の個数、および渦巻状電極群に巻きズレが生じた個数を測定すると、下記の表1～表4に示すような結果となった。

【 0 0 3 4 】

(1) 水素吸蔵合金粉末の平均粒径と活物質の脱落数および巻きズレ数の関係

ここで、活物質の充填密度を 4.85 g/cm^3 と等しくし、水素吸蔵合金粉末の平均粒径を $30 \mu\text{m}$ (水素吸蔵合金電極 t)、 $50 \mu\text{m}$ (水素吸蔵合金電極 u)、 $70 \mu\text{m}$ (水素吸蔵合金電極 v)、 $90 \mu\text{m}$ (水素吸蔵合金電極 w) と変化させた場合の活物質の脱落および巻きズレを発生した個数を求めると下記の表 1 に示すような結果となった。

【 0 0 3 5 】

【表 1】

電極種類	純水処理	結着剤の添加場所	充填密度 (g/cm^3)	平均粒径 (μm)	再加圧	脱落数 (個)	巻きズレ数 (個)
t	なし	スラリー	4.85	30	なし	50	2
u	なし	スラリー	4.85	50	なし	43	3
v	なし	スラリー	4.85	70	なし	31	9
w	なし	スラリー	4.85	90	なし	19	33

【 0 0 3 6 】

上記表 1 の結果から明らかなように、水素吸蔵合金粉末の充填密度が 4.85 g/cm^3 の水素吸蔵合金電極を作製する場合、用いる水素吸蔵合金粉末の平均粒径が大きくなるほど活物質の脱落数が減少する反面、巻きズレの発生数が増大すること、逆に言えば、水素吸蔵合金粉末の平均粒径が小さくなるほど活物質の脱落数が増大する反面、巻きズレの発生数が減少することが分かる。

これは、水素吸蔵合金粉末の平均粒径が小さくなるほど、充填密度が 4.85 g/cm^3 になるまで加圧した際に、水素吸蔵合金粉末同士を固着したりあるいは水素吸蔵合金粉末と導電性芯体とを固着する結着剤に亀裂が生じて、活物質が脱落しやすくなったと考えられる。一方、水素吸蔵合金粉末の平均粒径が大きくなるほど、充填密度が 4.85 g/cm^3 になるまで加圧した水素吸蔵合金電極

に波打ちやしわが発生したためである。

【0037】

また、活物質の充填密度を高めて、 5.10 g/cm^3 と等しくし、水素吸蔵合金の平均粒径を $30 \mu\text{m}$ （水素吸蔵合金電極 r）、 $50 \mu\text{m}$ （水素吸蔵合金電極 x）、 $70 \mu\text{m}$ （水素吸蔵合金電極 y）、 $90 \mu\text{m}$ （水素吸蔵合金電極 z）と変化させた場合の活物質の脱落および巻きズレが発生した個数を求めると下記の表 2 に示すような結果となった。

【0038】

【表 2】

電極種類	純水処理	結着剤の添加場所	充填密度 (g/cm^3)	平均粒径 (μm)	再加圧	脱落数 (個)	巻きズレ数 (個)
r	なし	スラリー	5.10	30	なし	78	5
x	なし	スラリー	5.10	50	なし	63	24
y	なし	スラリー	5.10	70	なし	44	37
z	なし	スラリー	5.10	90	なし	38	62

【0039】

上記表 2 の結果から明らかなように、水素吸蔵合金粉末の充填密度が 5.10 g/cm^3 の水素吸蔵合金電極を作製する場合においても、用いる水素吸蔵合金粉末の平均粒径が小さくなるほど活物質の脱落数が増大する反面、巻きズレの発生数が減少することが分かる。

また、上記表 1 と表 2 の結果から明らかなように、水素吸蔵合金粉末の平均粒径が同じであっても、水素吸蔵合金粉末の充填密度が 4.85 g/cm^3 から 5.10 g/cm^3 に増大すると、活物質の脱落数および巻きズレの発生数が増大することが分かる。これは、平均粒径が小さい水素吸蔵合金粉末を高密度に充填すると、単位体積当たりの水素吸蔵合金粉末粒子数が増大すること、および高充填密度化のために圧延荷重が増大することで、水素吸蔵合金粉末同士を固着したりあるいは水素吸蔵合金粉末と導電性芯体とを固着する結着剤に亀裂が生じ易く

なって、水素吸蔵合金粉末同士および水素吸蔵合金粉末と導電性芯体との間がよりズレ易くなったためと考えられる。

【 0 0 4 0 】

(2) 純水処理と活物質の脱落数および巻きズレ数の関係

さらに、平均粒径が $30\ \mu\text{m}$ の水素吸蔵合金粉末を用いて、活物質の充填密度を $5.10\ \text{g}/\text{cm}^3$ と等しくし、かつ純水処理を施した水素吸蔵合金電極 a（スラリー中に結着剤が含有されて再加圧が 5 % のもの）、b（芯体に結着剤が塗着されて再加圧が 5 % のもの）、c（スラリー中に結着剤が含有されて再加圧が 10 % のもの）と、純水処理を施さなかった水素吸蔵合金電極 r（スラリー中に結着剤が含有されたもの）、s（芯体に結着剤が塗着されたもの）の活物質の脱落および巻きズレを発生した個数を求めると下記の表 3 に示すような結果となった。

【 0 0 4 1 】

【表 3】

電極種類	純水処理	結着剤の添加場所	充填密度 (g/cm^3)	平均粒径 (μm)	再加圧	脱落数 (個)	巻きズレ数 (個)
a	有り	スラリー	5.10	30	5 %	2	4
b	有り	芯体塗着	5.10	30	5 %	2	5
c	有り	スラリー	5.10	30	10 %	9	4
r	なし	スラリー	5.10	30	なし	78	5
s	なし	芯体塗着	5.10	30	なし	82	5

【 0 0 4 2 】

上記表 3 の結果から明らかなように、乾燥加圧極板に純水処理を施さなかった水素吸蔵合金電極 r、s の活物質脱落数は $78/100$ あるいは $82/100$ と多かったのに対して、乾燥加圧極板に純水処理を施した水素吸蔵合金電極 a、b、c の活物質脱落数は $2/100$ 、 $2/100$ 、 $9/100$ と激減していること

が分かる。

【 0 0 4 3 】

これは、純水または水を乾燥極板の表面に塗布して付着させるようにすると、純水または水が水素吸蔵合金層中に浸透して水溶性結着剤（P E O）が再溶解するようになるため、加圧時に水溶性結着剤に生じたひび割れが再度溶解し、この後、乾燥工程よりも低温（4 0℃以下が望ましい）で乾燥させると、溶解した水溶性結着剤が固結して、水素吸蔵合金粉末同士および導電性芯体と水素吸蔵合金粉末とが強固に接着されたためと考えられる。これにより、水素吸蔵合金層は剥がれにくくなって、水素吸蔵合金粉末の脱落が防止できるようになる。

【 0 0 4 4 】

なお、水溶性結着剤をスラリー中に含有させた水素吸蔵合金電極 a（あるいは水素吸蔵合金電極 r）と、結着剤を導電性芯体に予め塗着した水素吸蔵合金電極 b（あるいは水素吸蔵合金電極 s）とを比較しても、活物質脱落数はそれほど変わらないことが分かる。これは、結着剤を導電性芯体に予め塗着しても、スラリーの塗着時に水溶性結着剤がスラリー中に溶解して、水素吸蔵合金粉末同士および導電性芯体と水素吸蔵合金粉末とが強固に接着されたためと考えられる。

【 0 0 4 5 】

なお、乾燥加圧極板の表面に純水または水を付着させた後に乾燥させると、水素吸蔵合金電極の表面がざらつくという現象を生じた。このため、このような水素吸蔵合金電極が最外周に位置するように渦巻状に巻回し、この最外周に巻き取りテープを貼着する際に巻き取りテープが最外周の水素吸蔵合金電極に貼着し難いという問題を生じた。そこで、本発明においては、純水または水を乾燥極板の表面に塗布し、低温乾燥後に再加圧を行うようにしている。これにより、純水処理後の生じたざらつき現象の発生を抑制できるようになる。

【 0 0 4 6 】

この場合、再加圧により水素吸蔵合金粉末同士および導電性芯体と水素吸蔵合金粉末との間にズレが生じないようにする必要があるが、上記表 3 の結果から明らかのように、所定の厚みの 1 0 % 以内の加圧力であれば、純水処理の効果を維持させることが可能となるので、再加圧時の加圧力は所定の厚みの 1 0 % 以内と

するのが望ましい。

【0047】

5. 水素吸蔵合金電極の強度の測定

ついで、上述のように作製した実施例1, 2の水素吸蔵合金電極a, bおよび比較例1, 2の水素吸蔵合金電極r, sをそれぞれ用い、これらの各水素吸蔵合金電極の付着強度を測定した。なお、この強度測定においては、図1に示すように、これらの各極板10（なお、この極板10は導電性芯体11の両面に水素吸蔵合金層12, 13が形成されている）の片面の水素吸蔵合金層12の表面を切削した後、切削面をウェスで軽く擦って表面の切削くずを除去した。この後、これらの各極板10の水素吸蔵合金層12の表面に対して約30度の角度にカッター（図示せず）を保持した後、カッターの刃先に250g程度の荷重が掛かるようにして、水素吸蔵合金層12を切るように切溝x, yを引いた。なお、各切溝x, yの間隔は1mm間隔とし、各切溝x, yをそれぞれ10本ずつ互いに直角に交差するように引いた。

【0048】

ついで、各切溝x, yを10本ずつ互いに直角に交差するように引くことにより、碁盤目状に100個の升目を形成した。ついで、碁盤目状に100個の升目が形成された各極板10をそれぞれ10枚ずつ用いて、水素吸蔵合金層12, 13が垂直になるようにして、高さが約100mmの位置まで持ち上げた後、各極板10をそれぞれ自由落下させた。この落下試験を3回繰り返して行った後、各極板10に形成された升目の脱落個数を数えて、その平均値を求めると下記の表4に示すような結果となった。

【0049】

【表 4】

電極種類	純水処理	結着剤の添加場所	充填密度 (g/cm ³)	平均粒径 (μm)	再加圧	脱落数 (個)
a	有り	スラリー	5. 1 0	3 0	5 %	1
b	有り	芯体塗着	5. 1 0	3 0	5 %	2
r	なし	スラリー	5. 1 0	3 0	なし	6 5
s	なし	芯体塗着	5. 1 0	3 0	なし	6 8

【0050】

上記表4の結果から明らかなように、乾燥加圧極板に純水処理を施さなかった水素吸蔵合金電極 r, s の活物質脱落数は 65 / 100 あるいは 68 / 100 と多かったのに対して、乾燥加圧極板に純水処理を施した水素吸蔵合金電極 a, b の活物質脱落数は 1 / 100、2 / 100 と激減していることが分かる。

これは、純水または水を乾燥加圧極板の表面に塗布して付着させるようにすると、純水または水が水素吸蔵合金層中に浸透して水溶性結着剤が再溶解するようになるため、加圧時に結着剤に生じたひび割れが再度溶解し、この後、乾燥工程よりも低温（40℃以下が望ましい）で乾燥させると、溶解した水溶性結着剤が固結して、水素吸蔵合金粉末同士および導電性芯体と水素吸蔵合金粉末とが強固に接着されたためと考えられる。これにより、水素吸蔵合金層は剥がれにくくなって、水素吸蔵合金粉末の脱落が防止できるようになる。

【0051】

上述したように、本発明においては、純水または水を乾燥加圧極板の表面に塗布して付着させるようにしているので、平均粒径が 60 μm 以下の水素吸蔵合金粉末を 4.85 g/cm³ 以上の高充填密度で導電性芯体に付着させても、水素吸蔵合金層は剥がれにくくなって、水素吸蔵合金粉末の脱落が防止できるようになる。これにより、高容量の水素吸蔵合金電極となるので、このような高容量の水素吸蔵合金電極を用いてアルカリ蓄電池を構成すると、負極の容量比が増大し

てリザーブ量が増加するため、充放電サイクル特性に優れ、長寿命のアルカリ蓄電池を提供することが可能となる。

【0052】

なお、上述した実施の形態においては、水素吸蔵合金として $MmNi_{3.4}Co_{0.8}Al_{0.2}Mn_{0.6}$ を用いる例について説明したが、水素吸蔵合金としては $MmNi_{3.4}Co_{0.8}Al_{0.2}Mn_{0.6}$ に限らず、 $Mm_aNi_bCo_cAl_dMn_e$ (但し、 $a=1$ の場合は、 $4.5 \leq b+c+d+e \leq 5.5$ の関係を有するもの) で表される水素吸蔵合金を用いるようにしてもよい。この場合、 $Mm_aNi_bCo_cAl_dMn_e$ で表される Ni の一部を Co , Mn , Al で置換した水素吸蔵合金、あるいは Ni の一部を Co と、 Cu , Fe , Cr , Si , Mo 等で置換した水素吸蔵合金を用いるようにしてもよい。

【0053】

また、 $Mm_aNi_bCo_cAl_dMn_e$ で表される水素吸蔵合金以外の他の AB_5 型希土類系の水素吸蔵合金、例えば、 $LaNi_5$ 系で Ni の一部を Co と Al , W 等で置換した水素吸蔵合金を用いるようにしてもよい。また、上述した実施の形態においては、機械的に粉碎した水素吸蔵合金を用いる例について説明したが、アトマイズ法により作製した水素吸蔵合金あるいはこれに粉碎合金を混合した混合粉末を用いるようにしてもよい。

【0054】

また、上述した実施の形態においては、水溶性結着剤としてポリエチレンオキサイド (PEO) を用いる例について説明したが、水溶性結着剤としてはポリエチレンオキサイド (PEO) に限らず他の水溶性結着剤、例えば、ヒドロキシプロピルセルロース (HPC)、不飽和ポリエステル樹脂 (エアロジル)、メチルセルロース (MC)、カルボキシルメチルセルロース (CMC)、ポリビニルアルコール (PVA)、ポリビニルピロリドン (PVP)、ポリアクリル酸、ポリアクリルアミド、架橋澱粉、アクリル酸ソーダ、アルギン酸ソーダ、ケイ酸ソーダ等を用いるようにしてもよい。さらに、結着剤としては水溶性結着剤に限らず他の結着剤を用いるようにしてもよい。ただし、この場合は、純水処理に代えて使用する結着剤の溶媒を乾燥加圧極板に付着させる必要がある。

【図面の簡単な説明】

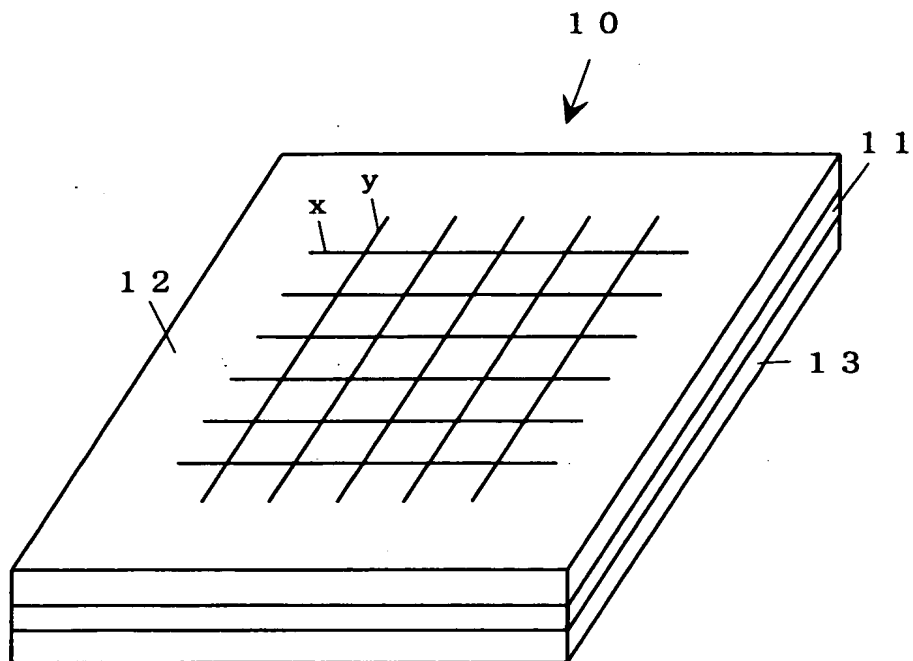
【図 1】 活物質の付着強度を測定するために活物質層に碁盤目状の切溝を入れた状態を模式的に示す斜視図である。

【符号の説明】

1 0 … 水素吸蔵合金電極、 1 1 … 導電性芯体（パンチングメタル）、 1 2, 1 3
… 水素吸蔵合金層

【書類名】 図面

【図 1】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 活物質の充填密度を高めるために平均粒径が小さい水素吸蔵合金粉末を用いても、負極板の強度の低下を抑制できる製造方法を提供して、水素吸蔵合金粉末が導電性芯体から脱落することが防止できて、高品質なアルカリ蓄電池が得られるようにする。

【解決手段】 導電性芯体に平均粒径が $60\ \mu\text{m}$ 以下の水素吸蔵合金粉末と結着剤と該結着剤の溶媒とからなる活物質スラリーを塗着して塗着極板とする塗着工程と、塗着極板を乾燥させて乾燥極板とする乾燥工程と、乾燥極板を加圧して加圧極板とする加圧工程と、加圧極板の表面に結着剤の溶媒を付着させる溶媒付着工程を備えるようにしている。

【選択図】 図 1

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000001889]

1. 変更年月日 1993年10月20日

[変更理由] 住所変更

住 所 大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号
氏 名 三洋電機株式会社